

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

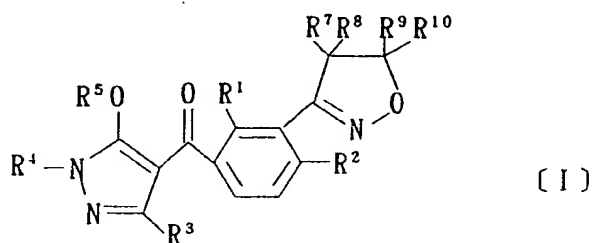
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類6 C07D 413/10, A01N 43/80	A1	(11) 国際公開番号 WO99/23094 (43) 国際公開日 1999年5月14日(14.05.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04898 (22) 国際出願日 1998年10月29日(29.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/299208 1997年10月30日(30.10.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP] 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 阿達弘之(ADACHI, Hiroyuki)(JP/JP] 田中克典(TANAKA, Katsunori)(JP/JP] 高橋明裕(TAKAHASHI, Akihiro)(JP/JP] 古口正巳(KOGUCHI, Masami)(JP/JP] 〒250-0280 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: NOVEL BENZOYLPIRAZOLE COMPOUNDS, INTERMEDIATES, AND HERBICIDES (54) 発明の名称 新規なベンゾイルピラゾール化合物、製造中間体および除草剤 <div data-bbox="487 1239 1088 1470"><p>(I)</p></div> (57) Abstract Compounds represented by general formula (I) or salts thereof, intermediates thereof, and herbicides comprising the same, wherein R ¹ represents C ₁ -C ₆ alkyl; R ² represents C ₁ -C ₆ alkylsulfonyl, etc.; R ³ and R ⁴ represent each independently hydrogen or C ₁ -C ₆ alkyl; R ⁵ represents hydrogen, benzyl, etc.; and R ⁷ , R ⁸ , R ⁹ , and R ¹⁰ represent each independently hydrogen or C ₁ -C ₆ alkyl.		

一般式〔I〕



(式中、 R^1 は、 C_{1-6} アルキル基を、 R^2 は、 C_{1-6} アルキルスルホニル基な
 どを、 R^3 , R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または C_{1-6} アルキル基を、
 R^5 は、水素原子またはベンジル基などを、 R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} は、それぞ
 れ独立して、水素原子または C_{1-6} アルキル基を表す。) で表される化合物また
 はその塩、その製造中間体、および該化合物を含有してなる除草剤。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

新規なベンゾイルピラゾール化合物、製造中間体および除草剤

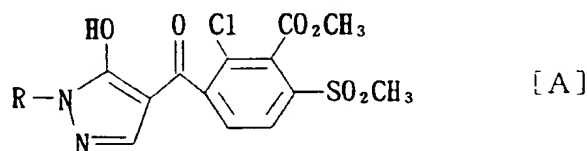
技術分野：

本発明は、ピラゾール環の 4 位にベンゾイル基が置換した新規ピラゾール化合物および除草剤に関する。

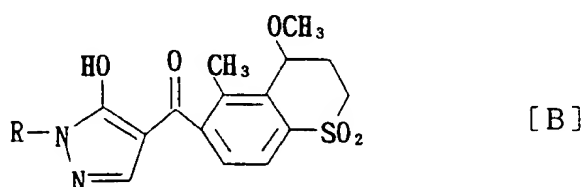
背景技術：

農園芸作物の栽培にあたり、多大の労力を必要としてきた雑草防除に多くの除草剤が使用されるようになってきた。しかし作物に薬害を生じたり、環境に残留したり、汚染したりすることから、より低い薬量で効果が確実でしかも安全に使用できる薬剤の開発が望まれている。

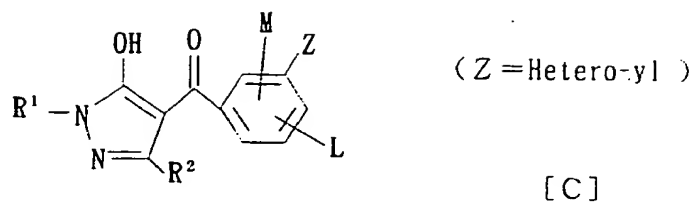
ピラゾール環の 4 位にベンゾイル基が置換したピラゾール骨格を有する除草剤としては、特開平 2-173 号公報には、一般式〔A〕



で表される化合物などが記載され、また、WO 93/18031 号には、式〔B〕で表される化合物が記載されている。



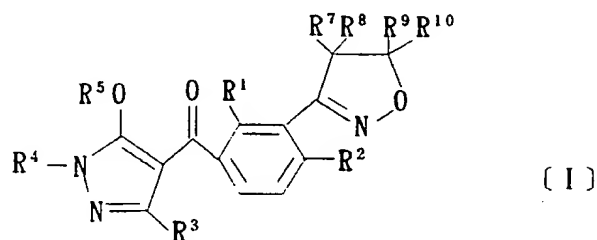
また、WO 96/26206 号には、式〔C〕で表される化合物が記載されている。



本発明は、工業的に有利に合成でき、より低薬量で効果の確実な安全性の高い、作物との選択性に優れた除草剤を提供することを目的とする。

発明の開示：

すなわち、本発明は、一般式〔I〕

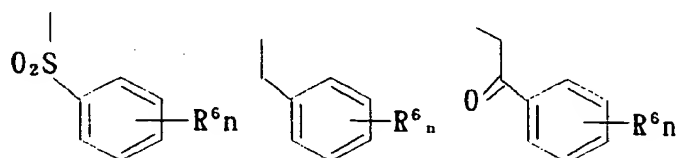


〔式中、 R^1 は、 C_{1-6} アルキル基を表す。

R^2 は、 C_{1-6} アルキルチオ基または C_{1-6} アルキルスルホニル基を表す。

R^3 , R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または C_{1-6} アルキル基を表す。

R^5 は、水素原子または式



(式中、 R^6 は、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基または C_{1-6} アルコキシ基を表し、 n は、0, 1, 2, 3, 4 または 5 を表す。)

で表される群から選ばれた 1 種の基を表す。

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子または C_{1-6} アルキル基を表す。また、(R^7 または R^8) と (R^9 または R^{10}) は、単結合を形成していてもよい。] で表される化合物またはその塩、および該化合物の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有する除草剤である。

上記一般式 [I] において、 R^1 は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチルなどの C_{1-6} アルキル基を表す。

R^2 は、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオなどの C_{1-6} アルキルチオ基、

メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル基などの C_{1-6} アルキルスルホニル基を表す。

R^3 , R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、または、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチルなどの C_{1-6} アルキル基を表す。

R^5 は、水素原子または上記式で表される基を表す。より具体的には、置換基 R^6 を有していてもよいフェニルスルホニル基、置換基 R^6 を有していてもよいベンジル基、置換基 R^6 を有していてもよいフェナシル基等を例示することができる。

より好ましい例としては、フェニルスルホニル、トシル、2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル、ベンジル、4-クロロベンジル、4-メチルベンジル、4-メトキシベンジル、フェナシル、4-メチルフェナシル、3, 5-ジクロロフェナシル等を挙げることができる。

R^6 は、水素原子、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチルなどの C_{1-6} アルキル基、または、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、 t -ブトキシなどの C_{1-6} アルコキシ基等を表す。

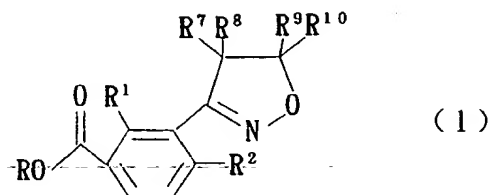
る。

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチルなどの C_{1-6} ア

ルキル基を表す。

また、(R⁷ または R⁸) と (R⁹ または R¹⁰) は、単結合を形成していてもよい。

また、本発明は、前記一般式〔I〕で表される化合物の原料である、一般式（1）



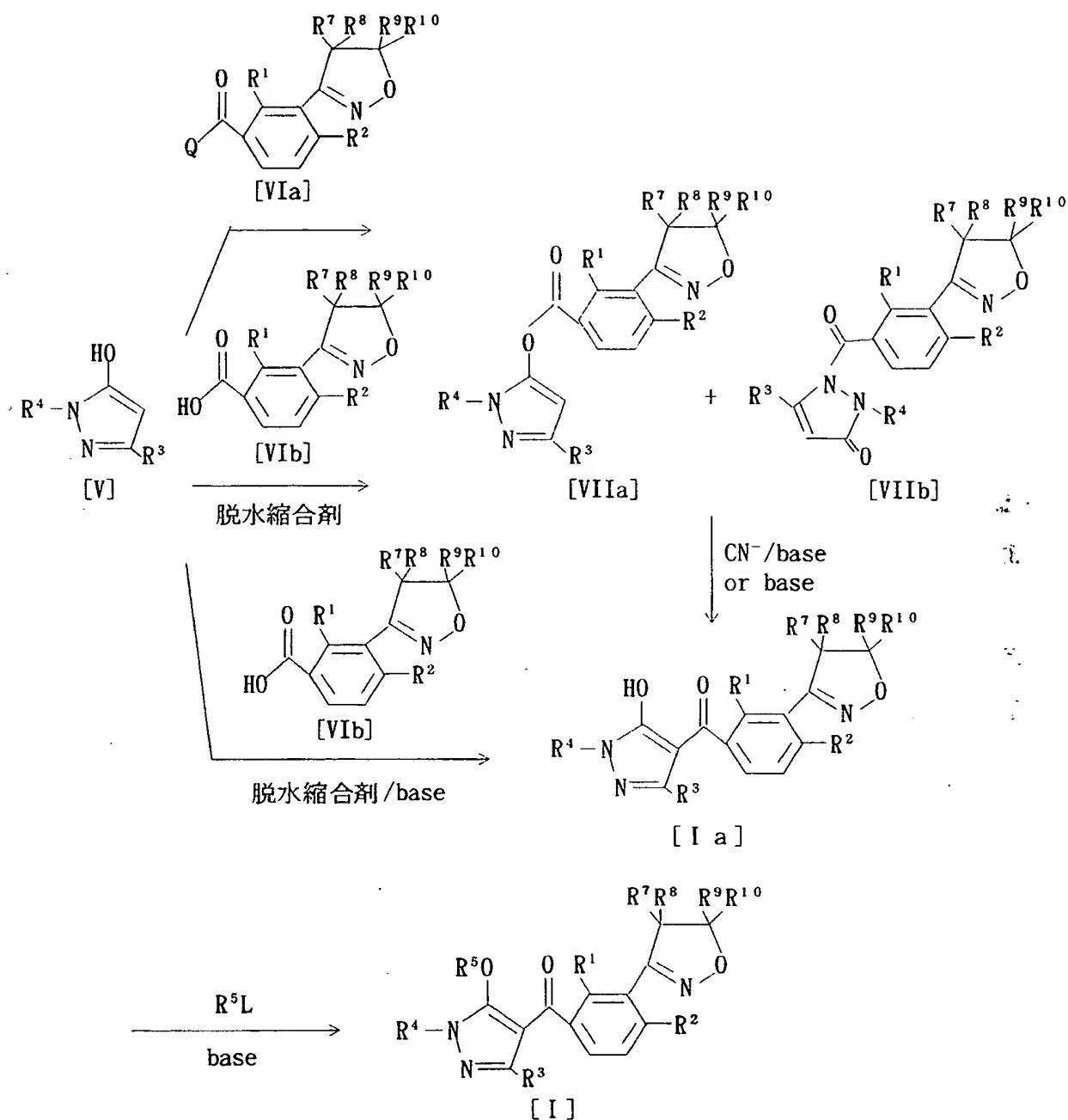
（式中、R¹、R²、R⁷～R¹⁰は、前記と同じ意味を表し、Rは、水素原子またはC₁₋₆アルキル基を表す。）で表される安息香酸又は安息香酸エステルを提供する。

一般式（1）において、R¹、R²、R⁷～R¹⁰は、前記と同じ意味を表す。

Rは、水素原子、又は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル等の直鎖若しくは分岐のC₁₋₆アルキル基を表す。

発明を実施するための最良の形態：

本発明化合物は、次の方法によって製造することができる。



(式中、R¹ ~ R⁵, R⁷ ~ R¹⁰は、前記と同じ意味を表す。Qは、ハロゲン原子、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基またはベンゾイルオキシ基を表し、Lはハロゲン原子を表す。)

工程において、化合物 [VIIa] および [VIIb] は、化合物 [V] と化

合物〔V I a〕（Qは、前記と同じ意味を表す。）とを、各々1モルずつあるいは一方を過剰に用い、1モルまたは過剰の塩基の存在下に反応させることによって得ることができる。

この反応に用いられる塩基としては、KOH、NaOHなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどのトリ（C₁₋₆アルキル）アミン、ピリジンなどの有機塩基、磷酸ナトリウムなどを例示することができる。

また、溶媒としては、水、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（DMF）、テトラヒドロフラン（THF）、ジメトキシエタン（DME）、アセトニトリルなどが用いられる。

反応混合物は反応が完了するまで0℃～50℃で攪拌される。また、第四アンモニウム塩などの相間移動触媒を用いて、二相系で反応させることもできる。

さらに、化合物〔V I I a〕および〔V I I b〕は、化合物〔V〕と化合物〔V I b〕とを、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）などの脱水縮合剤の存在下に反応させることによっても得ることができる。

この反応に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、DMF、THF、DME、アセトニトリル、t-ペンチルアルコールなどを挙げることができる。

反応混合物は反応が完了するまで-10℃～50℃で攪拌される。反応混合物は常法によって処理される。

化合物〔V I I a〕および〔V I I b〕は混合物として、次の転位反応に使用される。

転位反応は、シアン化合物と穏和な塩基の存在下で行われる。すなわち、化合物〔V I I a〕および〔V I I b〕の1モルを、1～4モルの塩基、好ましくは1～2モルの塩基および0.01モルから1.0モル、好ましくは0.05モルから0.2モルのシアン化合物とを反応させることにより、〔I a〕で表される化合物を得るものである。

ここで用いられる塩基としては、KOH、NaOHなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどのトリ(C₁₋₆アルキル)アミン、ピリジンなどの有機塩基、燐酸ナトリウムなどを例示することができる。

また、シアン化合物としては、シアン化カリウム、シアン化ナトリウム、アセトンシアンヒドリン、シアン化水素、シアン化カリウムを保持したポリマーなどが用いられる。なお、少量のクラウンエーテルなどの相間移動触媒を加えることにより、反応がより短い時間で完結する。

反応は、80℃より低い温度、好ましくは、室温から40℃の温度範囲で行われる。反応に用いられる溶媒は、1,2-ジクロロエタン、トルエン、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、DMF、メチルイソブチルケトン、THF、DMEなどである。

また、この転位反応は、不活性な溶媒中、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジンなどの塩基の存在下に行うこともできる。反応に用いられる塩基の量は、化合物〔VIIa〕および〔VIIb〕に対して0.5～2.0モルであり、溶媒としてはTHF、ジオキサン、*t*-ペンチルアルコール、*t*-ブチルアルコールなどが用いられる。反応温度は、室温から用いる溶媒の沸点までが好ましい。

さらに、化合物〔Ia〕は、化合物〔V〕と化合物〔VIIb〕とから、化合物〔VIIa〕および〔VIIb〕を単離することなしに、DCCなどの脱水縮合剤とともに塩基を用いることによっても得ることができる。この反応に用いられる塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジンなどであり、用いられる塩基の量は、化合物〔V〕に対して、0.5～2.0モルが好ましい。また、溶媒としては、THF、ジオキサン、*t*-ペンチルアルコール、*t*-ブチルアルコールなどであり、反応温度は、室温から用いる溶媒の沸点までが好ましい。

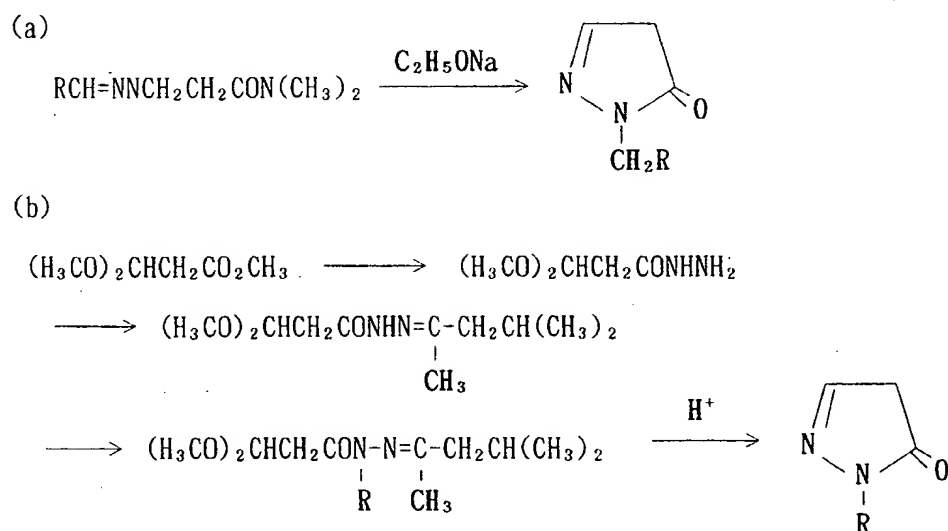
化合物〔I〕は、化合物〔Ia〕に、R⁵L(R⁵, Lは、前記と同じ意味を

表す。)で表される化合物を、塩基の存在下に反応させることによって製造することができる。この反応において用いられる塩基としては、KOH, NaOHなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどのトリ(C₁₋₆アルキル)アミン、ピリジンなどの有機塩基、磷酸ナトリウムなどである。

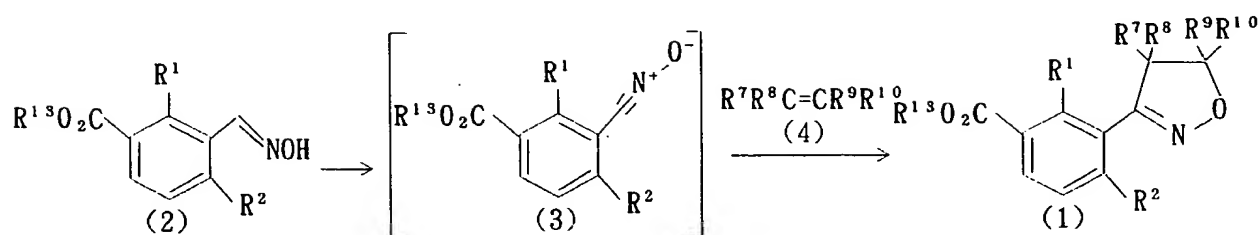
溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、DMF, THF, DME, アセトニトリルなどが用いられる。

反応は反応が完了するまで0℃から用いる溶媒の沸点までの温度で行われる。また、第四アンモニウム塩などの相間移動触媒を用いて、水と上記溶媒中で水に不溶の溶媒との二相系で反応させることによって製造することができる。

一般式〔V〕で表される5-ヒドロキシピラゾール類は、例えば、特開昭62-234069号公報または特開平3-44375号公報に記載された以下に例示する方法に従って製造することができる。

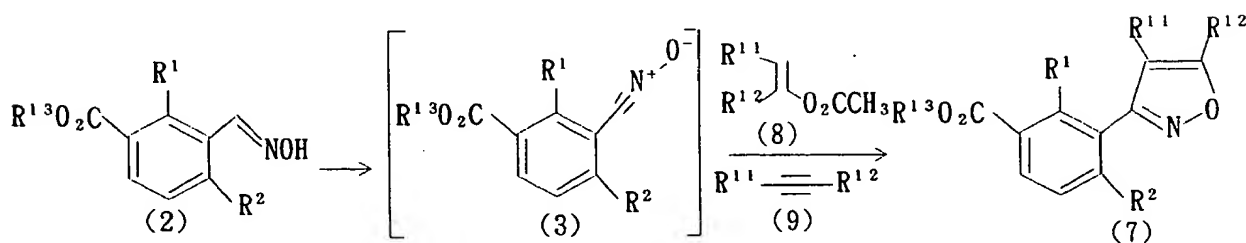


次に、本発明化合物の製造の重要な中間体である一般式(1)で表される化合物は、以下に示す方法によって製造することができる。



(式中、 R^1 , R^2 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} は、前記と同じ意味を表し、 R^{13} は、低級アルキル基を表す。)

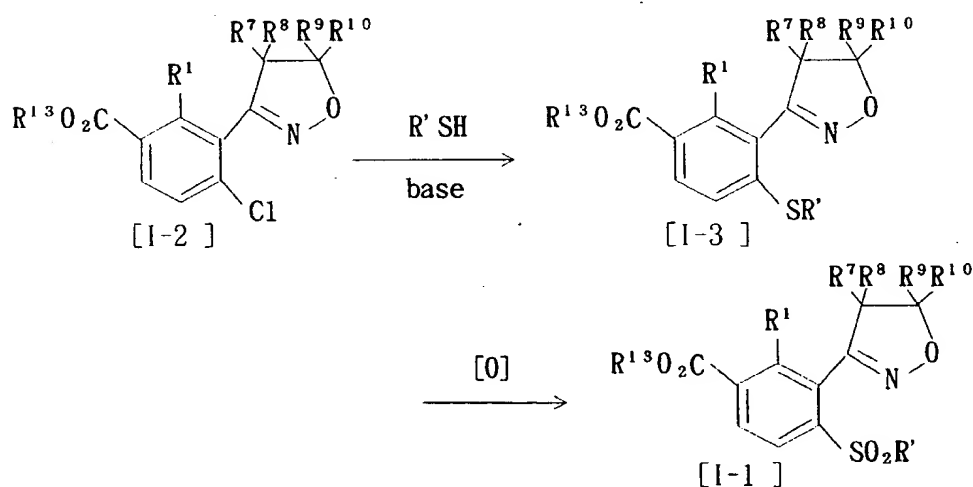
一般式(1)で表されるジヒドロイソキサゾール体は、アルドオキシム体(2)と、塩素、臭素、N-クロロサクシンイミド(NCS)、N-ブロモサクシンイミド(NBS)などのハロゲン化剤とを、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、DMFなどの溶媒中、 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ で反応させた後、トリエチルアミンなどの有機塩基類、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩等の塩基と反応させることによって、ニトリルオキシド体(3)とし、このものと一般式(4)(R^7 , R^8 , R^9 および R^{10} は、前記と同じ意味を表すが、好ましくは、水素またはメチルである。)で表される化合物とを、常圧あるいはオートクレーブなどの加圧容器を用いて加圧下に、化合物(4)の存在下に、 -10°C から 150°C までの温度で反応させることにより製造することができる。また、前記ニトリルオキシド体(3)は、アルドオキシム体(2)に、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜ハロゲン酸塩を反応させることによっても得ることができる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^{13} は、前記と同じ意味を表し、 R^{11} 、 R^{12} は、前記の R^7 、 R^8 、 R^9 または R^{10} に対応する。)

一般式(7)で表されるイソキサゾール体は、アルドキシム体(2)と、塩素、臭素、N-クロロスクシンイミド(NCS)、N-ブロモスクシンイミド(NBS)等のハロゲン化剤とを、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF等の溶媒中、 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ で反応させた後、トリエチルアミン等の有機塩基、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩等の塩基と反応させることによって、ニトリルオキサイド体(3)とし、このものと置換ビニルアセテート(8)あるいは置換アセチレン(9)とを -10°C から用いられる溶媒の沸点までの温度範囲で反応させることにより製造することができる。

また、上記アルドキシム体(2)にハロゲン化剤を反応させて得られるハロゲン化物を、置換ビニルアセテート(8)あるいは置換アセチレン(9)の存在下に、上記塩基を反応させることによって、イソキサゾール体(7)を製造することができる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ は、前記と同じ意味を表し、 R^3 は C_{1-6} アルキル基を表す。)

式(1-1)で表される安息香酸類は、式(1-2)で表される4-C1体に、塩基の存在下に R^3 -SHで表されるチオールを作用させることによって、式(1-3)で表される4-S R^3 体としたのち、このものを酸化することにより製造することができる。

この反応に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩、水素化ナトリウムなどの水素化物、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンダー7-セン(DBU)、ピリジンなどの有機塩基を例示することができる。また、反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類、THF、DMEなどのエーテル類、DMF、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトニトリルなどを例示することができる。

次の酸化反応は、水、酢酸などの有機酸、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などの不活性溶媒中、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、m-クロロ過安息香酸などの過酸、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウムなどの次亜塩素酸などの酸化剤を使用して行われる。

反応は、室温から用いられる溶媒の沸点までの温度範囲で円滑に進行する。

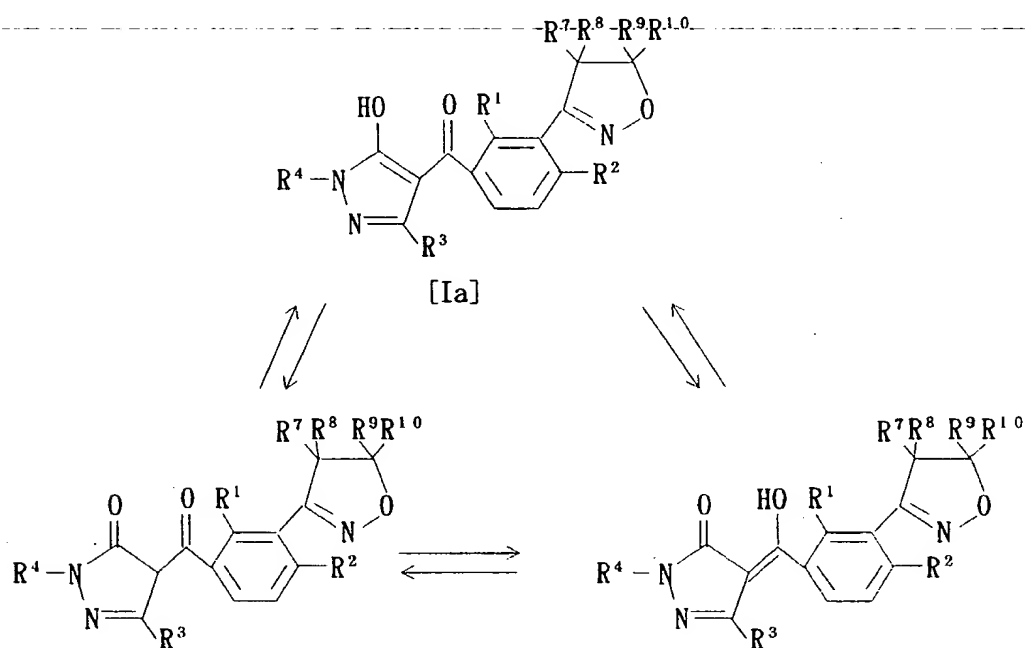
化合物[1]が、遊離のヒドロキシル基を含有している場合には、該化合物から、その塩、特に農園芸学的に許容され得る塩を誘導することができる。農園芸学的に許容され得る塩として、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびアンモニウムなどの塩が挙げられる。

アンモニウム塩の例としては、式： $N^+ R^a R^b R^c R^d$ (式中、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d は、それぞれ独立して、水素および、場合により、ヒドロキシル基などにより置換された C_{1-10} アルキル基である)のイオンとの塩が挙げられる。

。R a, R b, R c および R d は、いずれかが、場合により、置換されたアルキル基である場合には、これらは、炭素原子を 1～4 個含有していることが望ましい。

これらの誘導体は、慣用の方法で製造することができる。

本発明化合物 [I a] は、下記に示すような多数の互変異性体の形で存在し得る。かかる形は、すべて本発明の範囲に含まれる。



(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, R⁹ および R¹⁰ は、前記と同じ意味を表す。)

本発明化合物および各種中間体などは、反応終了後、通常の後処理を行うことにより得ることができる。

本発明化合物および各種中間体などの構造は、IR, NMR および MS 等から決定した。

(除草剤)

本発明化合物は畑作条件で、土壌処理、茎葉処理のいずれの方法でも高い除草活性を示し、メヒシバ、カヤツリグサ、イチビ、イヌビユなどの各種畑雑草に有効で、トウモロコシ、ムギ、大豆、ワタなどの作物に選択性を示す化合物も含まれている。

また、本発明化合物は、作物、観賞用植物、果樹などの有用植物に対し、生育抑制作用などの植物成長調節作用を示す化合物も含まれている。

また、本発明化合物は、水田雑草のノビエ、タマガヤツリ、オモダカ、ホタルイなどの各種水田雑草に対し、優れた殺草効力を有し、イネに選択性を示す化合物も含まれている。

さらに、本発明化合物は、果樹園、芝生、線路端、空き地などの雑草の防除にも適用することができる。

本発明化合物には植物成長調節作用、殺菌活性、殺虫・殺ダニ活性を有するものも含まれる。

本発明除草剤は、本発明化合物の1種または2種以上を有効成分として含有する。本発明化合物を実際に施用する際には、他成分を加えず純粋な形で使用できるし、また農薬として使用する目的で一般の農薬のとり得る製剤形態、すなわち、水和剤、粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤、フロアブルなどの形態で使用することもできる。固型剤を目的とする場合は、添加剤および担体としては、大豆粉、小麦粉などの植物性粉末、珪藻土、燐灰石、石こう、タルク、ベントナイト、パイロフィライト、クレイなどの鉱物性微粉末、安息香酸ソーダ、尿素、芒硝などの有機および無機化合物が使用される。液体の剤型を目的とする場合は、ケロシン、キシレンおよびソルベントナフサなどの石油留分、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、DMF、DMSO、アルコール、アセトン、トリクロロエチレン、メチルイソブチルケトン、鉱物油、植物油、水などを溶剤として使用する。これらの製剤において均一かつ安定な形態をとるために、必要ならば界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤としては、特に限定はないが、例えば、ポリオキシエチレンが付加したアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンが

付加したアルキルエーテル、ポリオキシエチレンが付加した高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンが付加したソルビタン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンが付加したトリスチリルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンが付加したアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキル硫酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルムアルデヒド縮合物、イソブチレン-無水マレイン酸の共重合体などが挙げられる。

本発明除草剤における有効成分濃度は、前述した製剤の形により種々の濃度に変化するものである。例えば、水和剤に於いては、5～90重量%（以下、単に%と書く。）、好ましくは10～85%；乳剤に於いては、3～70%、好ましくは5～60%；粒剤に於いては、0.01～50%、好ましくは、0.05%～40%の濃度が用いられる。

このようにして得られた水和剤、乳剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、粒剤はそのまま雑草の発芽前または発芽後に散布処理もしくは混和処理される。実際に本発明除草剤を適用するに当たっては1ヘクタール当たり有効成分0.1g以上の適当量が施用される。

また、本発明除草剤は、公知の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物成長調整剤、肥料などと混合して使用することもできる。特に、除草剤と混合使用することにより、使用薬量を減少させることが可能である。また、省力化をもたらすのみならず、混合薬剤の相乗作用により一層高い効果も期待できる。その場合、複数の公知除草剤との組合せも可能である。

本発明除草剤と混合使用するにふさわしい薬剤としては、ジフルフェニカン、プロパニルなどのアニリド系除草剤、アラクロール、プレチラクロールなどのクロロアセトアニリド系除草剤、2,4-D、2,4-DBなどのアリールオキシアルカン酸系除草剤、ジクロホップ-メチル、フェノキサプロップ-エチルなどのアリールオキシフェノキシアルカン酸系除草剤、ジカンバ、ピリチオバックなどのアリールカルボン酸系除草剤、イマザキン、イマゼタピルなどのイミダゾリ

ノン系除草剤、ジウロン、イソプロツロンなどのウレア系除草剤、クロルプロファミン、フェンメジファミンなどのカーバメート系除草剤、チオベンカルブ、EPTCなどのチオカーバメート系除草剤、トリフルラリン、ペンジメタリンなどのジニトロアニリン系除草剤、アシフルオルフェン、ホメサフェンなどのジフェニルエーテル系除草剤、ベンスルフロンーメチル、ニコスルフロンなどのスルホニルウレア系除草剤、メトリブジン、メタミトロンなどのトリアジノン系除草剤、アトラジン、シアナジンなどのトリアジン系除草剤、フルメツラムなどのトリアゾピリミジン系除草剤、プロモキシニル、ジクロベニルなどのニトリル系除草剤、グリホサート、グリホシネートなどのリン酸系除草剤、パラコート、ジフェンゾコートなどの第四アンモニウム塩系除草剤、フルミクロラックーペンチル、フルチアセトーメチルなどの環状イミド系除草剤、その他として、イソキサベン、エトフメセート、オキサジアゾン、キンクロラック、クロマゾン、スルコトリオン、シンメチリン、ジチオピル、ピラゾレート、ピリデート、フルボキサム、ベントゾン、ベンフルセート、さらに、セトキシジム、トラルコキシジムなどのシクロヘキサンジオン系除草剤などが挙げられる。また、これらの組み合わせたものに植物油及び油濃縮物を添加することもできる。

(実施例)

次に参考例、実施例を挙げて、本発明化合物を更に詳細に説明する。

参考例 1

メチル 3-ブromoメチル-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエートの製造

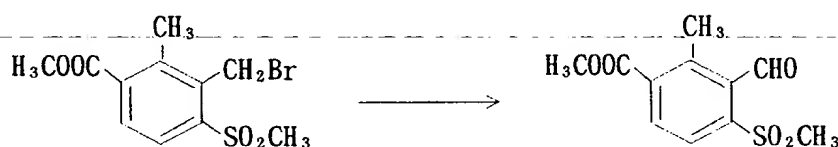


メチル 2,3-ジメチル-4-メタンスルホニルベンゾエート 29.69 g
を四塩化炭素 260 ml に溶解し、NBS を 22.93 g、および過酸化ベンゾ

イル 1. 0 g を加え、2. 5 時間加熱還流した。反応液を冷却後、不溶物を濾別し、濾液を減圧濃縮して、粘稠油状物 56. 58 g を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン／酢酸エチル＝5／1）で精製して、白色結晶として表記化合物 18. 98 g を得た。

参考例 2

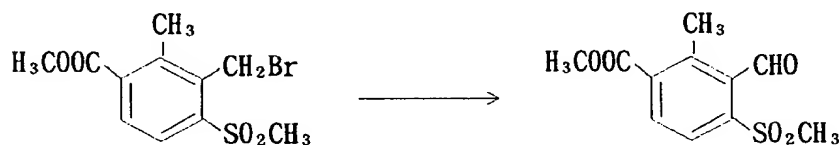
メチル 3-ホルミル-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエートの製造



メチル 3-ブロモメチル-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエート 18. 90 g をアセトニトリル 180 ml に溶解させ、室温で、*N*-メチルモルホリンオキシドの 20. 67 g を 10 分間で添加した。そのまま室温で 1 時間攪拌した後、反応液を氷水にあけ、濃塩酸で酸性とし、ベンゼンで抽出した。有機層を水、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥の後、溶媒を減圧留去して、白色結晶として表記化合物 11. 59 g を得た。粗生成物をエタノールで洗浄して、表記化合物の白色結晶を得た。mp. 108-110°C

参考例 3

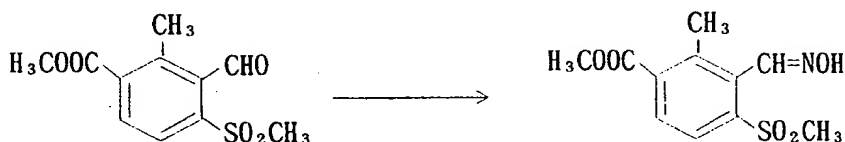
メチル 3-ホルミル-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエートの製造



メタノール 20 ml に、28% ナトリウムメチラートのメタノール溶液 2.60 g を加え、室温で 2-ニトロプロパン 1.30 g を滴下した。次いで メチル 3-ブロモメチル-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエート 4.40 g を添加した後、1 時間加熱還流した。冷却後、反応液に 1 規定塩酸 50 ml を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、結晶として表記化合物 3.10 g を得た。mp. 108-110°C

参考例 4

メチル 3-ヒドロキシイミノメチル-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエートの製造



メチル 3-ホルミル-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエート 11.55 g を、エタノール 100 ml に溶解し、塩酸ヒドロキシルアミン 4.70 g を加えて、室温で、1.5 時間、さらに 1 時間加熱還流した。反応液を冷却後、エタノールを減圧留去し、残留物を酢酸エチルに溶解した。酢酸エチル溶液を水および飽和食塩水で洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して、粘稠な油状物として、粗生成物 12.31 g を得た。このものを、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル=2/1) により精製して、表記化合物を白色結晶として得た。mp. 123-129°C

実施例 1

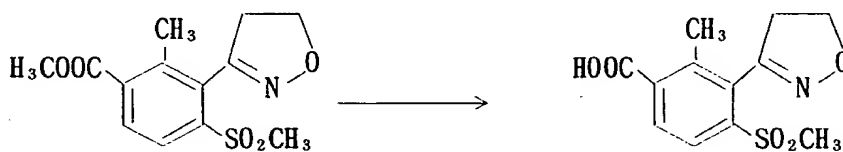
メチル 3-(4,5-ジヒドロイソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエートの製造



粗メチル 3-ヒドロキシイミノメチル-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエート 6.00 g をクロロホルム 100 ml に溶解し、攪拌下に、-3 ~ 3℃ で 35 分間塩素を吹き込んだ。さらに、30 分間 0℃ で攪拌した後、窒素ガスを反応液に吹き込み、過剰の塩素を除去し、さらに、クロロホルムを減圧留去して、粘稠な油状物を得た。このものをエーテル 90 ml に溶解し、攪拌下に、-10℃ でエチレンを 5 分間吹き込んだ。次いで、-10℃ でトリエチルアミン 7 ml およびエーテル 7 ml を滴下し、さらにエチレンを 20 分間吹き込んだ。この反応混合物をあらかじめ冷却しておいた 200 ml のステンレス製オートクレーブに移し、60 ~ 70℃ で 3.5 時間攪拌した。冷却後、反応液を水にあげ、塩酸で酸性とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル = 2/1) で精製して、白色結晶として表記化合物を 3.20 g 得た。mp. 104 - 106.5℃

実施例 2

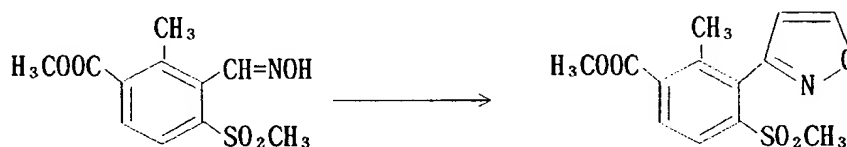
3-(4,5-ジヒドロイソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイックアシッドの製造



メチル 3- (4, 5-ジヒドロイソオキサゾール-3-イル) -4-メタン
スルホニル-2-メチルベンゾエート 3.00 g に、エタノール 10 ml およ
び 1 規定水酸化ナトリウム溶液 20 ml を加え、室温で 2 日間攪拌した。エタノ
ールを減圧留去した後、塩酸で酸性とし、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、次
いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥の後、溶媒を減圧留去し
て、白色結晶として表記化合物 2.75 g を得た。mp. 182-184.5°C

実施例 3

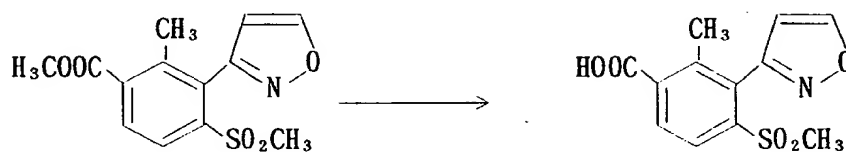
メチル 3- (イソオキサゾール-3-イル) -4-メタンスルホニル-2-
メチルベンゾエートの製造法



粗メチル 3-ヒドロキシイミノメチル-4-メタンスルホニル-2-メチル
ベンゾエート 2.00 g をクロロホルム 35 ml に溶解し、攪拌下に、-13~
0°C で 30 分間塩素ガスを吹き込んだ。さらに、0°C で 30 分間攪拌した後、窒
素ガスを反応液に吹き込んで過剰の塩素を除去し、減圧下にクロロホルムを濃縮
して固体を得た。このものをエーテル 50 ml に溶解し、攪拌下に、-11°C で
アセチレンガスを 5 分間吹き込んだ。次いで、-15~-13.5°C でエーテル
5 ml に溶解したトリエチルアミン 1.64 g を滴下し、さらに、-15~-1
3.5°C でアセチレンガスを 20 分間吹き込んだ。この反応混合物を予め冷却し
ておいた 50 ml のステンレス製オートクレーブに移し、60~70°C で 3.5
時間攪拌した。冷却後、反応液を水にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水
、。次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減
圧留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン
／酢酸エチル=9／1）で精製して、表記化合物を白色結晶として 0.82 g 得
た。mp. 87-89°C

実施例 4

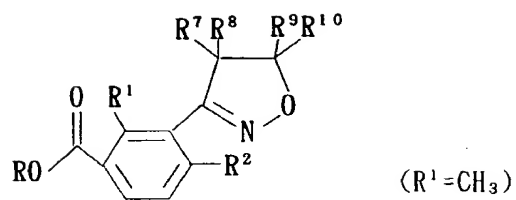
3-(イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイックアシッドの製造法



メチル 3-(イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾエート 0.80 g に、エタノール 8 ml および 1 規定水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を加えて、室温で 2 日間攪拌した。反応液を氷水にあげ、塩酸で酸性として酢酸エチルで抽出した。有機層を水、ついで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去して、表記化合物を白色結晶として 0.56 g 得た。mp. 150-151°C

上記実施例を含め、本発明化合物の例を第 1 表に示した。

第 1 表



化合物 番 号	R	R ²	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	物理恒数* (°C)
1	H	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	[182-184.5]
2	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	[104-106.5]
3	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
4	C ₃ H ₇	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
5	i-C ₃ H ₇	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
6	C ₄ H ₉	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
7	t-C ₄ H ₉	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
8	H	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	H	[133-134]
9	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	H	[85 - 87]
10	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
11	C ₃ H ₇	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
12	i-C ₃ H ₇	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
13	C ₄ H ₉	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
14	t-C ₄ H ₉	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
15	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H	
16	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H	
17	H	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	
18	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	

第 1 表 (続き)

(R¹=CH₃)

化合物 番 号	R	R ²	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	物理恒数* (°C)
19	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
20	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	
21	H	SO ₂ CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	
22	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	
23	H	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
24	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
25	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
26	H	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	
27	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	
28	H	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
29	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
30	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	
31	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	
32	H	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	
33	CH ₃	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	
34	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
35	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
36	H	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
37	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
38	H	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
39	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
40	H	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
41	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	
42	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	

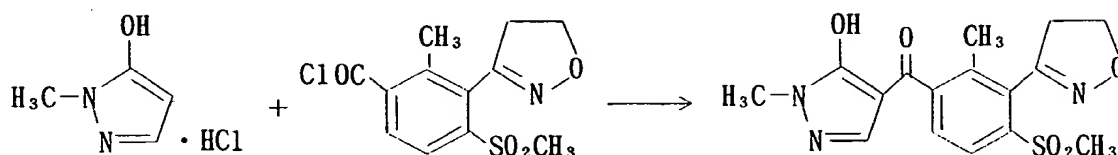
第 1 表 (続き)

(R¹=CH₃)

化合物 番 号	R	R ²	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	物理恒数 * (°C)
43	H	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	[150-151]
44	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	[87- 89]
45	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	
46	i-C ₃ H ₇	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	
47	C ₄ H ₉	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	
48	t-C ₄ H ₉	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	
49	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	単結合		H	
50	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	単結合		H	
51	H	SO ₂ CH ₃	H	単結合		CH ₃	[158-162]
52	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	単結合		CH ₃	[100-105]
53	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	単結合		CH ₃	
54	i-C ₃ H ₇	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	
55	C ₄ H ₉	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	
56	t-C ₄ H ₉	SO ₂ CH ₃	H	単結合		H	
57	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	単結合		CH ₃	
58	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	単結合		CH ₃	
59	H	SO ₂ CH ₃	H	単結合		C ₂ H ₅	
60	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	単結合		C ₂ H ₅	
61	H	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	単結合		H	
62	CH ₃	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	単結合		H	
63	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	単結合		C ₂ H ₅	
64	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	単結合		C ₂ H ₅	
65	H	SO ₂ CH ₃	H	単結合		i-C ₃ H ₇	
66	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	単結合		i-C ₃ H ₇	

実施例 5

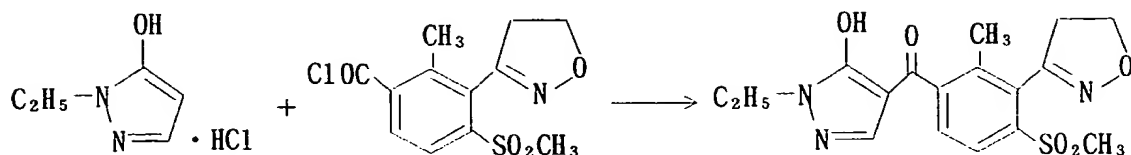
4-〔3-(4,5-ジヒドロイソキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイル〕-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール(化合物番号1-1)の製造



3-(4,5-ジヒドロイソキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイルクロリド2.75gにベンゼン30mlを加え、塩化チオニル1.7mlおよびピリジン1滴を加えて、3時間加熱還流した。反応液を冷却後、溶媒を減圧留去し、3-(4,5-ジヒドロイソキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイルクロリド2.90gを得た。次に、塩酸 5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール0.93gをクロロホルム20mlに溶解し、氷冷下にトリエチルアミン1.60gを加えた。この中に、3-(4,5-ジヒドロイソキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイルクロリド1.90gのクロロホルム10ml溶液を滴下し、室温で30分間攪拌した後、トリエチルアミン0.76gおよびアセトンシアンヒドリン0.16gを加えて、さらに一晩攪拌した。反応液を希塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残留物にメタノールを加えて得られた結晶を濾取して、白色結晶として表記化合物1.59gを得た。mp. 224-226℃

実施例 6

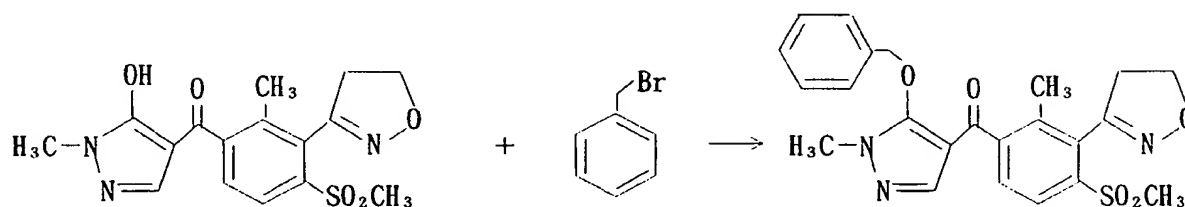
4-[3-(4,5-ジヒドロイソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール(化合物番号1-9)の製造



3-(4,5-ジヒドロイソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイルクロリド 2.75 g にベンゼン 30 ml を加え、塩化チオニル 1.7 ml およびピリジン 1 滴を加えた後、3 時間加熱還流した。反応液を冷却後、溶媒を減圧留去し、3-(4,5-ジヒドロイソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイルクロリド 2.90 g を得た。次に、塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール 0.93 g をクロロホルム 20 ml に溶解し、氷冷下にトリエチルアミン 1.60 g を加えた。この中に、3-(4,5-ジヒドロイソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイルクロリド 1.90 g のクロロホルム 10 ml 溶液を滴下し、室温で 30 分間攪拌した後、トリエチルアミン 0.76 g およびアセトンシアンヒドリン 0.16 g を加えて、さらに一晩攪拌した。反応液を希塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残留物にメタノールを加えて得られた結晶を濾取して、白色結晶として表記化合物 1.59 g を得た。mp. 183-184.5°C

実施例 7

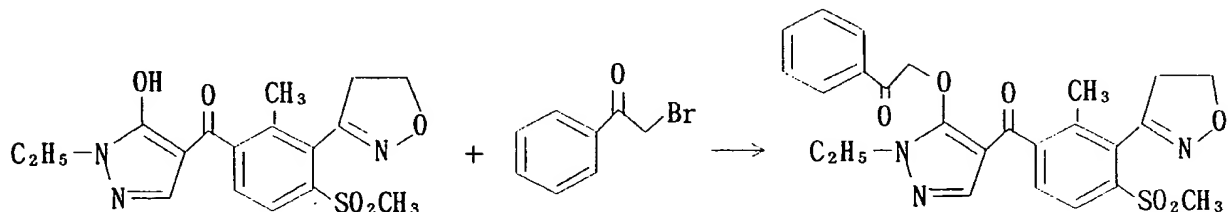
5-ベンジルオキシ-4-[3-(4,5-ジヒドロイソキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイル]-1-メチルピラゾール(化合物番号1-4)の製造



4-[3-(4,5-ジヒドロイソキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイル]-5-ヒドロキシー-1-メチルピラゾール 0.45 g を DMF 15 ml に溶解し、炭酸カリウム 0.26 g を加え、次いでベンジルブロミド 0.25 g を添加した。室温で一晩攪拌した後、反応液を氷水にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、次いで飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残留物にメタノールを加えて得られた結晶を濾取して、白色結晶として表記化合物 0.42 g を得た。mp. 151.5-153°C

実施例 8

4-[3-(4,5-ジヒドロイソキサゾール-3-イル)-4-メタン
スルホニル-2-メチルベンゾイル]-1-エチル-5-フェナシロキシピラ
ゾール(化合物番号1-11)の製造

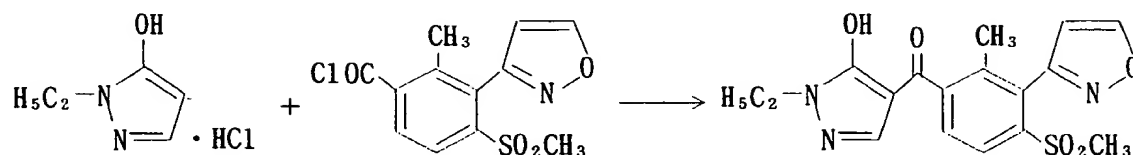


4-[3-(4,5-ジヒドロイソキサゾール-3-イル)-4-メタン
スルホニル-2-メチルベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール 0
. 20 gをDMF 10 mlに溶解し、炭酸カリウム 0.11 gを加え、次いで、
フェナシルブロミド 0.13 gを添加した。室温で一晩攪拌した後、反応液を氷
水にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、次いで飽和食塩水で洗浄後、無
水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残留物にメタノールを加え
て得られた結晶を濾取して、白色結晶として表記化合物 0.17 gを得た。

mp. 177-179°C

実施例 9

1-エチル-5-ヒドロキシ-4-[(イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイル]ピラゾール(化合物番号2-9)の製造

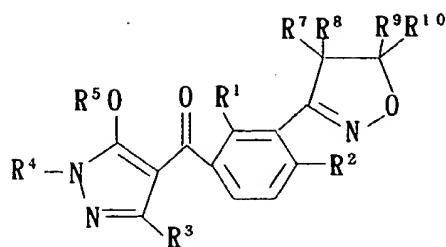


3-(イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイックアシッド 0.55 g にベンゼン 10 ml を加え、塩化チオニル 0.17 ml およびトリエチルアミン 1 滴を加えた後、2 時間加熱還流した。反応液を冷却後、溶媒を減圧留去して、3-(イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイルクロリドを得た。

次に、塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール 0.38 g をクロロホルム 10 ml に溶解し、氷冷下にトリエチルアミン 0.52 g を加えた。この中に、先に得た 3-(イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホニル-2-メチルベンゾイルクロリドのクロロホルム 5 ml 溶液を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。反応混合物に、トリエチルアミン 0.26 g およびアセトンシアンヒドリン 0.05 g を加え、さらに一晩攪拌した。反応液を希塩酸、水ついで飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して得られた残留物にメタノールを加えて得られた結晶をろ取して、白色結晶として、表記化合物 0.18 g を得た。mp. 85-88℃

上記実施例を含め、本発明化合物の例を第 2 表および第 3 表に示した。

第 2 表

(R⁸, R¹⁰=H)

化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁹	物理恒数 *
1- 1	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	[224-226]
1- 2	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	H	
1- 3	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	H	
1- 4	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	H	H	[151.5-153]
1- 5	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	
1- 6	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	トシル	H	H	
1- 7	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	フェナシル	H	H	
1- 8	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	ベンジル	H	H	
1- 9	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	[183-184.5]
1-10	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	トシル	H	H	
1-11	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	フェナシル	H	H	[177-179]
1-12	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	ベンジル	H	H	
1-13	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1-14	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	CH ₃	H	
1-15	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	CH ₃	H	
1-16	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	CH ₃	H	
1-17	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	[183-185]

* [] 融点°Cを示す。以下同様

第 2 表 (つづき)

(R⁸, R¹⁰=H)

化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁹	物理恒数 *
1-18	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	CH ₃	
1-19	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	CH ₃	
1-20	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	H	CH ₃	
1-21	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
1-22	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	CH ₃	CH ₃	
1-23	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	CH ₃	CH ₃	
1-24	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	CH ₃	CH ₃	
1-25	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	
1-26	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	トシル	CH ₃	H	
1-27	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	フェナシル	CH ₃	H	
1-28	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	ベンジル	CH ₃	H	
1-29	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	
1-30	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	トシル	H	CH ₃	
1-31	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	フェナシル	H	CH ₃	
1-32	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	ベンジル	H	CH ₃	
1-33	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	
1-34	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	トシル	CH ₃	CH ₃	
1-35	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	フェナシル	CH ₃	CH ₃	
1-36	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	ベンジル	CH ₃	CH ₃	
1-37	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
1-38	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	トシル	CH ₃	CH ₃	
1-39	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	フェナシル	CH ₃	CH ₃	
1-40	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	ベンジル	CH ₃	CH ₃	
1-41	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	i-Pr	

第 2 表 (つづき)

(R⁸, R¹⁰=H)

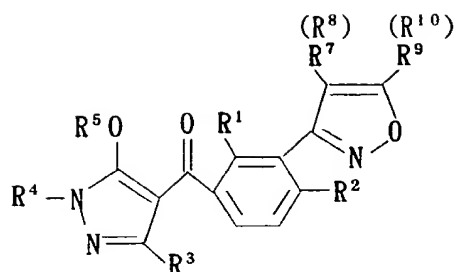
化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	理恒数 *
1- 42	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	
1- 43	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	H	
1- 44	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	H	
1- 45	C ₂ H ₅	SO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃	ベンジル	H	H	
1- 46	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	
1- 47	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃	トシル	H	H	
1- 48	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	フェナシル	H	H	
1- 49	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	ベンジル	H	H	
1- 50	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	H	CH ₃	
1- 51	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇	H	CH ₃	トシル	H	CH ₃	
1- 52	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇	H	CH ₃	フェナシル	H	CH ₃	
1- 53	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇	H	CH ₃	ベンジル	H	CH ₃	
1- 54	CH ₃	SO ₂ i-Pr	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
1- 55	CH ₃	SO ₂ i-Pr	H	CH ₃	トシル	CH ₃	H	
1- 56	CH ₃	SO ₂ i-Pr	H	CH ₃	フェナシル	CH ₃	H	
1- 57	CH ₃	SO ₂ i-Pr	H	CH ₃	ベンジル	CH ₃	H	
1- 58	CH ₃	SO ₂ t-Bu	H	CH ₃	H	H	H	
1- 59	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	Pr	H	H	H	
1- 60	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	i-Pr	トシル	H	H	
1- 61	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	t-Bu	フェナシル	H	H	
1- 62	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	Pr	ベンジル	H	H	
1- 63	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	2-Cl- ベンジル	H	H	
1- 64	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	4-Me- ベンジル	H	H	
1- 65	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	3-OMe-フェナシル	H	H	

* [] 融点℃を示す。以下同様

第 2 表 (つづき)

化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
1- 66	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H
1- 67	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	CH ₃	CH ₃	H	H
1- 68	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	CH ₃	CH ₃	H	H
1- 69	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	CH ₃	CH ₃	H	H
1- 70	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H
1- 71	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H
1- 72	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H
1- 73	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H
1- 74	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
1- 75	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
1- 76	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
1- 77	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
1- 78	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃
1- 79	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	H	CH ₃	CH ₃
1- 80	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	H	CH ₃	CH ₃
1- 81	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	H	H	CH ₃	CH ₃
1- 82	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
1- 83	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
1- 84	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
1- 85	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
1- 86	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1- 87	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1- 88	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1- 89	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

第 3 表



化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷ (R ⁸)	R ⁹ (R ¹⁰)	
2- 1	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	
2- 2	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	H	
2- 3	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	H	
2- 4	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	H	H	
2- 5	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	
2- 6	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	トシル	H	H	
2- 7	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	フェナシル	H	H	
2- 8	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	ベンジル	H	H	
2- 9	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	
2-10	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	トシル	H	H	
2-11	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	フェナシル	H	H	
2-12	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	ベンジル	H	H	
2-13	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
2-14	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	CH ₃	H	
2-15	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	CH ₃	H	
2-16	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	CH ₃	H	
2-17	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	
2-18	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	CH ₃	

* [] 融点℃を示す。以下同様

第 3 表 (つづき)

化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷ (R ⁸)	R ⁹ (R ¹⁰)	物理恒数 *
2-19	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	CH ₃	
2-20	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	H	CH ₃	
2-21	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
2-22	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	CH ₃	CH ₃	
2-23	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	CH ₃	CH ₃	
2-24	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	ベンジル	CH ₃	CH ₃	
2-25	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	
2-26	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	トシル	CH ₃	H	
2-27	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	フェナシル	CH ₃	H	
2-28	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	ベンジル	CH ₃	H	
2-29	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	
2-30	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	トシル	H	CH ₃	
2-31	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	フェナシル	H	CH ₃	
2-32	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	ベンジル	H	CH ₃	
2-33	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	
2-34	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	トシル	CH ₃	CH ₃	
2-35	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	フェナシル	CH ₃	CH ₃	
2-36	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	ベンジル	CH ₃	CH ₃	
2-37	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
2-38	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	トシル	CH ₃	CH ₃	
2-39	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	フェナシル	CH ₃	CH ₃	
2-40	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	ベンジル	CH ₃	CH ₃	
2-41	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	i-Pr	

第 3 表 (つづき)

化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷ (R ⁸)	R ⁹ (R ¹⁰)	物理恒数 *
2- 42	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	
2- 43	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	トシル	H	H	
2- 44	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	フェナシル	H	H	
2- 45	C ₂ H ₅	SO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃	ベンジル	H	H	
2- 46	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	H	
2- 47	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃	トシル	H	H	
2- 48	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	フェナシル	H	H	
2- 49	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	ベンジル	H	H	
2- 50	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	H	CH ₃	
2- 51	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇	H	CH ₃	トシル	H	CH ₃	
2- 52	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇	H	CH ₃	フェナシル	H	CH ₃	
2- 53	CH ₃	SO ₂ C ₃ H ₇	H	CH ₃	ベンジル	H	CH ₃	
2- 54	CH ₃	SO ₂ i-Pr	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
2- 55	CH ₃	SO ₂ i-Pr	H	CH ₃	トシル	CH ₃	H	
2- 56	CH ₃	SO ₂ i-Pr	H	CH ₃	フェナシル	CH ₃	H	
2- 57	CH ₃	SO ₂ i-Pr	H	CH ₃	ベンジル	CH ₃	H	
2- 58	CH ₃	SO ₂ t-Bu	H	CH ₃	H	H	H	
2- 59	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	Pr	H	H	H	
2- 60	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	i-Pr	トシル	H	H	
2- 61	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	t-Bu	フェナシル	H	H	
2- 62	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	Pr	ベンジル	H	H	
2- 63	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	2-Cl- ベンジル	H	H	
2- 64	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	4-Me- ベンジル	H	H	
2- 65	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	3-OMe-フェナシル	H	H	

(除草剤)

次に、本発明除草剤に関する製剤例を若干示すが、有効成分化合物、添加物および添加割合は、本実施例にのみ限定されることなく、広い範囲で変更可能である。製剤実施例中の部は重量部を示す。

実施例 10 水和剤

本発明化合物	20部
ホワイトカーボン	20部
ケイソウ土	52部
アルキル硫酸ソーダ	8部

以上を均一に混合、微細に粉碎して、有効成分20%の水和剤を得る。

実施例 11 乳剤

本発明化合物	20部
キシレン	55部
ジメチルホルムアミド	15部
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	10部

以上を混合、溶解して有効成分20%の乳剤を得る。

実施例 12 粒剤

本発明化合物	5部
タルク	40部
クレー	38部
ベントナイト	10部
アルキル硫酸ソーダ	7部

以上を均一に混合して微細に粉碎後、直径0.5～1.0mmの粒状に造粒して有効成分5%の粒剤を得る。

次に本発明除草剤の効果に関する試験例を示す。

除草効果は下記の調査基準に従って調査し、殺草指数で表した。

調査基準

殺 草 率	殺 草 指 数
0 %	0
20 ~ 29 %	2
40 ~ 49 %	4
60 ~ 69 %	6
80 ~ 89 %	8
100 %	10

また、1, 3, 5, 7, 9の数値は、各々0と2, 2と4, 4と6, 6と8, 8と10の中間の値を示す。

(無処理区の地上部生草重 - 処理区の地上部生草重)

$$\text{殺草率 (\%)} = \frac{\text{無処理区の地上部生草重} - \text{処理区の地上部生草重}}{\text{無処理区の地上部生草重}} \times 100$$

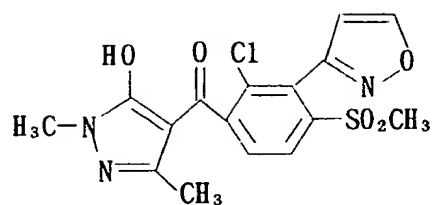
試験例1 茎葉散布処理

200 cm² のポットに土壌を充填し、表層にイチビ、イヌビユ、オナモミ、アキノエノコログサ及びトウモロコシの各種子を播き、軽く覆土後温室内で生育させた。各植物が5 ~ 25 cmの草丈に生育した時点で実施例11に示した乳剤の水希釈液を、有効成分が所定の薬量になるように、1000リットル/ha散布量相当量で、小型噴霧器にて茎葉部に散布した。3週間後に作物の薬害および雑草の除草効果を、前記調査基準に従って調査し、その結果を第4表に示した。

第 4 表

化合物 番号	薬量 (g/ha)	イチビ	イヌビユ	オナモミ	エノコロ	トウモロ コシ
1-1	63	10	10	10	10	0
1-9	63	9	10	10	10	0
1-17	63	9	10	10	10	0
A	63	8	10	8	10	9

化合物A：



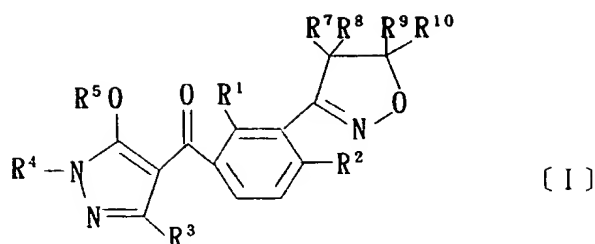
(WO／9726206号公報記載のNo. 5. 3化合物)

産業上の利用可能性：

以上のように、本発明の化合物は、トウモロコシなどの選択的除草剤として用いられ得、産業上有用な化合物である。

請求の範囲

1. 一般式〔I〕

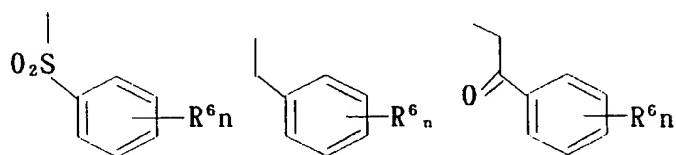


〔式中、 R^1 は、 C_{1-6} アルキル基を表す。

R^2 は、 C_{1-6} アルキルチオ基または C_{1-6} アルキルスルホニル基を表す。

R^3 , R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または C_{1-6} アルキル基を表す。

R^5 は、水素原子または式

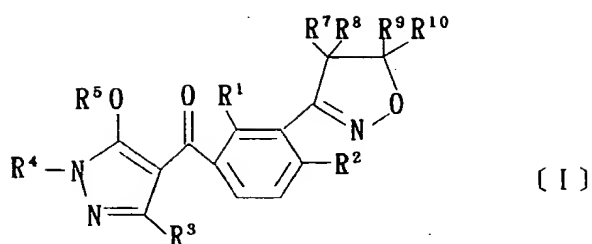


〔式中、 R^6 は、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基または C_{1-6} アルコキシ基を表し、 n は、0, 1, 2, 3, 4 または 5 を表す。〕

で表される群から選ばれた 1 種の基を表す。

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子または C_{1-6} アルキル基を表す。また、(R^7 または R^8) と (R^9 または R^{10}) は、単結合を形成していてもよい。〕で表される化合物またはその塩。

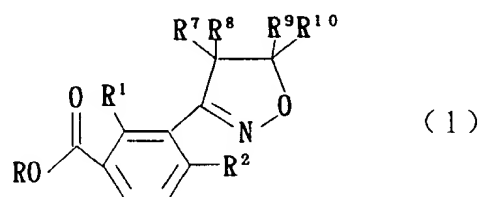
2. 一般式〔I〕



(式中、R¹ ~ R⁵ , R⁷ ~ R¹⁰は、前記と同じ意味を表す。)

で表される化合物またはその塩の1種もしくは2種以上を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

3. 一般式(1)



(式中、R¹、R²、R⁷ ~ R¹⁰は、前記と同じ意味を表し、Rは、水素原子またはC₁₋₆アルキル基を表す。)

で表される化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C07D413/10, A01N43/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C07D413/10, A01N43/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CA (STN), CAOLD (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 96/26206, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 29 August, 1996 (29. 08. 96) & EP, 811007, A1 & AU, 9646655, A & TW, 304946, A & FI, 9703471, A & ZA, 9601444, A & NO, 9703861, A & BR, 9607333, A & MX, 9706123, A1 & CZ, 9702473, A3 & SK, 9701042, A3 & HU, 9800725, A2	1-3
PX	WO, 98/31681, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 23 July, 1998 (23. 07. 98) & AU, 9860929, A	1-3
PX	WO, 98/31682, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 23 July, 1998 (23. 07. 98) & AU, 9866133, A	1-3
PX	WO, 97/41105, A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 6 November, 1997 (06. 11. 97) & AU, 9724058, A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 January, 1999 (25. 01. 99)

Date of mailing of the international search report
2 February, 1999 (02. 02. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04898

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 02-173, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 5 January, 1990 (05. 01. 90) & EP, 282944, A & AU, 8813099, A & US, 4885022, A & US, 4948887, A & US, 5175299, A & BR, 8801218, A	1-3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C07D413/10, A01N43/80

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C07D413/10, A01N43/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN), CAOLD (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 96/26206, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 29. 8月. 1996 (29. 08. 96) &EP, 811007, A1 &AU, 9646655, A &TW, 304946, A &FI, 9703471, A &ZA, 9601444, A &NO, 9703861, A &BR, 9607333, A &MX, 9706123, A1 &CZ, 970 2473, A3 &SK, 9701042, A3 &HU, 9800725, A2	1-3
PX	WO, 98/31681, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 23. 7月. 1998 (23. 07. 98) &AU, 9860929, A	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 01. 99

国際調査報告の発送日

02.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅見 節子

4C

9638

電話番号 03-3581-1101 内線 3454

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	WO, 98/31682, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 23. 7月. 1998 (23. 07. 98) &AU, 9866133, A	1-3
PX	WO, 97/41105, A1 (日本曹達株式会社) 6. 11月. 1997 (06. 11. 97) &AU, 9724058, A	1-3
A	JP, 02-173, A (日産化学工業株式会社) 5. 1月. 1990 (05. 01. 90) &EP, 282944, A &AU, 8813099, A &US, 4885022, A &US, 4948887, A &US, 5175299, A &BR, 8801218, A	1-3